Это изобретение было сделано при поддержке Правительства США, оказанной по контракту № DE-FC26-97FT96052 между фирмой «Эр Продактс энд Кемикалз, Инк.» (Air Products and Chemicals, Inc.) и Министерством энергетики США. Правительство США обладает определенными правами на это изобретение.

Уровень техники

Кислород можно выделять из кислородсодержащих газов посредством керамических мембран со смешанной проводимостью, работающих при высоких температурах, поскольку эти мембраны проводят и ионы кислорода, и электроны. Газообразный кислород вырабатывается на стороне проникновения мембраны (т.е. стороне, к которой он движется через мембрану) и может быть извлечен в виде продукта высокой чистоты. В альтернативном варианте, проникший кислород может взаимодействовать - в присутствии или при отсутствии катализатора - с углеводородсодержащим газом с получением продукта окисления углеводородов. Можно использовать различные кислородсодержащие газы, такие как воздух, и в зависимости от рабочих условий и катализатора, если он используется, возможно получение многочисленных альтернативных продуктов окисления углеводородов.

Существует серьезная и растущая заинтересованность в производстве синтез-газа из природного газа и воздуха с использованием систем реакторов с керамическими мембранами со смешанной проводимостью. Эта технология в настоящее время находится на стадии разработки, так что в последующие годы можно предвидеть становление коммерческих приложений в виде готовых к использованию технологий. Системы реакторов с керамическими мембранами со смешанной проводимостью вырабатывают синтез-газ путем частичного окисления метана с формированием таких компонентов синтез-газа, как CO, H_2, CO_2 и H_2O. Этот процесс осуществляется путем введения метансодержащего газообразного топлива и подаваемого газообразного воздуха в систему реактора с мембраной, введения одной поверхности мембраны в контакт с метаном и введения другой поверхности в контакт с воздухом. Кислород проникает сквозь мембрану, метан взаимодействует с проникшим кислородом, вследствие чего образуется смесь метана и синтез-газа, и метан затем преобразуется в синтез-газ по мере прохождения смеси через реактор и ее взаимодействия с дополнительно проникающим кислородом.

Этот процесс можно с выгодой интегрировать с процессами, протекающими в технологической цепочке перед ним и после него, если поток метана и синтез-газа поддерживается при высоком давлении, в типичном случае соответствующем манометрическому давлению величиной 250-450 фунт·сила на квадратный дюйм (1фунт·сила/кв.дюйм≈6,895 кПа). Кроме того, экономические параметры процесса оказываются более благоприятными, если воздух поддерживается при низком давлении, в типичном случае соответствующем манометрическому давлению величиной менее 50 фунт·сила/кв.дюйм. Следовательно, мембраны в системе мембранных реакторов должны быть выполнены с возможностью выдерживать значительную разность давлений между воздушной стороной и стороной метана и/или синтез-газа. Чтобы достичь больших потоков кислорода сквозь мембрану, активный разделительный слой мембраны должен быть тонким, имея в типичном случае толщину менее 200 мкм. Однако мембрана этой толщины без опоры не смогла бы выдержать типичную разность давлений, составляющую 200-400 фунт·сила/кв.дюйм, и поэтому конструкция обязательно должна предусматривать какую-либо опору для тонкого разделительного слоя.

В технической литературе этой области техники описаны различные конструкции систем с кислородпроводящими керамическими мембранами, выполненными с возможностью выдерживать большие разности давлений. Например, трубчатая керамическая мембрана может подвергаться воздействию метана высокого давления на одной стороне и воздействию воздуха низкого давления на другой стороне, но такая мембрана должна иметь достаточно толстую стенку для того, чтобы выдерживать указанную разность давлений; следовательно, большой поток кислорода через эту мембрану невозможен. Чтобы решить эту проблему, разработаны составные (композиционные) трубчатые мембраны, которые включают в себя тонкий плотный слой, проницаемый для кислорода, и расположенный на более толстой пористой опоре.

В технической литературе описаны конфигурации плоских пластинчатых мембран, в которых активный разделительный слой опирается на пористый слой или пористые слои на стороне низкого давления мембраны, которая в типичном случае является стороной проникновения мембраны. Эти системы мембран в типичном случае предназначены для выработки продукта в виде чистого кислорода на стороне проникновения. Если эти мембраны используются при наличии воздуха низкого давления на стороне низкого давления, то пористые опорные слои на стороне низкого давления мембраны способствуют внесению сопротивления диффузии газовой фазы при переносе кислорода из окислителя или воздуха к поверхности плотного разделительного слоя. Пористые слои, которые являются достаточно толстыми, чтобы обеспечить опору для тонкого активного разделительного слоя, вносят сопротивление диффузии при переносе кислорода к поверхности мембраны, и это сопротивление будет уменьшать поток кислорода через мембрану. Следовательно, существует потребность в конструкциях составных мембран, в которых тонкая активная мембрана используется под большой разностью давлений без неприемлемо большого сопротивления диффузии газовой фазы на подвергающейся воздействию окислителя стороне мембраны.

Пористые материалы обладают меньшей механической прочностью, чем плотные материалы. Конструкции мембран, в которых используются пористые опоры на стороне низкого давления мембраны, обуславливают воздействие сжимающего напряжения на пористую опору. Это напряжение может превысить прочность на раздавливание пористого опорного слоя, если разность давлений является достаточно большой, вследствие чего опорный слой разрушается, и происходит протечка или разрушение тонкого активного слоя. Прочность пористого слоя является функцией пористости материала слоя: менее пористый материал обычно прочнее более пористого материала. К сожалению, более прочный материал с меньшей пористостью является хуже проницаемым, чем менее прочный материал с большей пористостью, так что увеличение прочности пористого опорного слоя увеличивает сопротивление диффузии газовой фазы, проявляемое этим слоем. Необходимость достижения компромисса между прочностью и проницаемостью затрудняет конструирование составных мембран, которые могут выдерживать большие разности давлений и возникающие вследствие этого большие сжимающие напряжения. Таким образом, существует потребность в конструкциях мембран, которые позволяют не подвергать пористые слои воздействию больших сжимающих напряжений.

Перенос кислорода сквозь плотную кислородпроводящую керамическую мембрану является термически активируемым. Это означает, что поток кислорода сквозь мембрану увеличивается по экспоненциальному закону с увеличением температуры при отсутствии любых других сопротивлений массопереносу. Когда плотная кислородпроводящая мембрана используется в системе мембранных реакторов для проведения экзотермической реакции, такой как окисление углеводородов, термически активируемый перенос кислорода может привести к появлению локальных пятен нагрева на мембране. Узкое пятно на мембране будет подвергаться воздействию большего потока кислорода по сравнению с более широкими окружающими областями на мембране, и мембрана в этом узком пятне будет нагреваться сильнее, чем в окружающих областях, по мере увеличения скорости окисления. Эти локальные градиенты температуры создают нежелательные температурные напряжения, которые негативно влияют на механическую целостность мембраны.

Таким образом, в области керамических мембранных реакторов существует потребность в такой конструкции мембраны, которая выполнена с возможностью выдерживать большие разности давлений с одновременным предотвращением появления локальных пятен нагрева. В частности, существует потребность в такой конструкции мембраны для реактора частичного окисления углеводородов, которая обеспечит использование тонкого слоя мембраны, проницаемого для кислорода и работающего при большой разности давлений без развития пятен нагрева, вызываемых локализованной сильной диффузией кислорода и большими скоростями экзотермического окисления. Эта потребность удовлетворяется настоящим изобретением, описываемым ниже и характеризуемым нижеследующей формулой изобретения.

Сущность изобретения

Один вариант осуществления настоящего изобретения относится к планарной керамической мембранной сборке, содержащей плотный слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий первую сторону и вторую сторону, пористый слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, находящийся в контакте с первой стороной плотного слоя, и керамический канальный опорный слой, находящийся в контакте со второй стороной плотного слоя. Плотный слой и пористый слой могут быть сформированы из многокомпонентного металлооксидного материала с одинаковым составом. Плотный слой, канальный опорный слой и пористый слой могут быть сформированы из многокомпонентного металлооксидного материала с одинаковым составом.

В такой планарной керамической мембранной сборке многокомпонентный металлооксидный материал со смешанной проводимостью может содержать один или большее количество компонентов, имеющих общий состав $(La_xCa_{1-x})_yFeO_{3-\delta}$, где $1,0>x>0,5$, $1,1\geq y>1,0$, а δ - число, которое придает составу вещества электронейтральность. Пористый слой может иметь пористость между примерно 10% и примерно 40% и извилистость пор между примерно 3 и примерно 10.

Пористый слой может содержать один или большее количество катализаторов, которые включают в себя металлы, выбранные из группы, состоящей из платины, палладия, родия, рутения, иридия, золота, никеля, кобальта, меди, калия и их смесей.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения включает в себя планарную керамическую слоистую сборку, содержащую:

(a) планарный керамический канальный опорный слой, имеющий первую сторону и вторую сторону;

(b) первый плотный слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем участки этой внутренней стороны находятся в контакте с первой стороной керамического канального опорного слоя;

(c) первый внешний опорный слой, содержащий пористый многокомпонентный металлооксидный материал со смешанной проводимостью и имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем эта внутренняя сторона находится в контакте с внешней стороной первого плотного слоя;

(d) второй плотный слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем участки этой внутренней сто-

роны находятся в контакте со второй стороной керамического канального опорного слоя; и

(e) второй внешний опорный слой, содержащий пористый многокомпонентный металлооксидный материал со смешанной проводимостью и имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем эта внутренняя сторона находится в контакте с внешней стороной второго плотного слоя.

Толщина слоистой сборки может находиться между примерно 2 и примерно 8 мм, если измерять ее от внешней стороны первого внешнего опорного слоя до внешней стороны второго внешнего опорного слоя. Толщина каждого из первого и второго внешних опорных слоев может находиться между примерно 50 мкм и примерно 1 мм. Толщина каждого из первого и второго плотных слоев может находиться между примерно 10 и примерно 500 мкм. Толщина планарного керамического канального опорного слоя может находится между примерно 100 и примерно 2000 мкм.

Еще один вариант осуществления настоящего изобретения включает в себя планарную керамическую слоистую сборку, содержащую:

(a) планарный керамический канальный опорный слой, имеющий первую сторону, вторую сторону, периферию и множество проточных каналов, проходящих сквозь канальный опорный слой между первой и второй сторонами и проходящих от первой области в пределах периферии до второй области в пределах периферии, причем проточные каналы устанавливают проточное сообщение первой области и второй области;

(b) первый плотный слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем эта внутренняя сторона находится в контакте с первой стороной керамического канального слоя;

(c) первый внешний опорный слой, содержащий пористый керамический материал и имеющий внутреннюю сторону, внешнюю сторону и периферию, причем эта внутренняя сторона находится в контакте с внешней стороной первого плотного слоя;

(d) второй плотный слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем эта внутренняя сторона находится в контакте со второй стороной керамического канального слоя;

(e) второй внешний опорный слой, содержащий пористый керамический материал и имеющий внутреннюю сторону, внешнюю сторону и периферию, причем эта внутренняя сторона находится в контакте с внешней стороной второго плотного слоя;

(f) первое отверстие, проходящее сквозь слоистую сборку, образованную слоями (a)-(e), от первой стороны до второй стороны слоистой сборки, причем первая сторона образована внешней стороной первого внешнего опорного слоя, а вторая сторона образована внешней стороной второго внешнего опорного слоя, и при этом первое отверстие проходит сквозь первую область канального опорного слоя и находится в проточном сообщении с множеством проточных каналов в канальном опорном слое; и

(g) второе отверстие, проходящее сквозь планарную керамическую слоистую сборку от ее первой стороны до ее второй стороны, причем второе отверстие проходит сквозь вторую область канального опорного слоя и находится в проточном сообщении с множеством проточных каналов в канальном опорном слое.

Первый и второй внешние опорные слои могут содержать плотный керамический материал, окружающий первое и второе отверстия. Первый и второй внешние опорные слои могут содержать плотный керамический материал рядом с периферией.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения относится к керамической мембранной батарее, содержащей:

(a) множество планарных керамических слоистых сборок, каждая из которых содержит первый многокомпонентный оксид металлов и включает в себя:

(1) планарный керамический канальный опорный слой, имеющий первую сторону, вторую сторону, периферию и множество проточных каналов, проходящих сквозь канальный опорный слой между первой и второй сторонами и проходящих от первой области в пределах периферии до второй области в пределах периферии, причем проточные каналы устанавливают проточное сообщение первой области и второй области;

(2) первый плотный слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем эта внутренняя сторона находится в контакте с первой стороной керамического канального слоя;

(3) первый внешний опорный слой, содержащий пористый керамический материал и имеющий внутреннюю сторону, внешнюю сторону и периферию, причем эта внутренняя сторона находится в контакте с внешней стороной первого плотного слоя;

(4) второй плотный слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем эта внутренняя сторона находится в контакте со второй стороной керамического канального слоя;

(5) второй внешний опорный слой, содержащий пористый керамический материал и имеющий внутреннюю сторону, внешнюю сторону и периферию, причем эта внутренняя сторона находится в контакте с внешней стороной второго плотного слоя;

(6) первое отверстие, проходящее сквозь слоистую сборку, образованную слоями (1)-(5), от первой стороны до второй стороны слоистой сборки, причем первая сторона образована внешней стороной первого внешнего опорного слоя, а вторая сторона образована внешней стороной второго внешнего опорного слоя, и при этом первое отверстие проходит сквозь первую область канального опорного слоя и находится в проточном сообщении с множеством проточных каналов в канальном опорном слое; и

(7) второе отверстие, проходящее сквозь упомянутую слоистую сборку от ее первой стороны до ее второй стороны, причем второе отверстие проходит сквозь вторую область канального опорного слоя и находится в проточном сообщении с множеством проточных каналов в канальном опорном слое; и

(b) множество керамических распорных деталей, каждая из которых содержит второй многокомпонентный оксид металлов, причем каждая распорная деталь имеет первую поверхность, вторую поверхность, в основном параллельную первой поверхности, первое коллекторное отверстие, проходящее от первой поверхности до второй поверхности, и второе коллекторное отверстие, проходящее от первой поверхности до второй поверхности;

при этом батарея образована путем чередования керамических распорных деталей и планарных керамических слоистых сборок в осевом направлении таким образом, что первые коллекторные отверстия в распорных деталях и первые отверстия в слоистых сборках выровнены с образованием первого коллектора, проходящего сквозь батарею перпендикулярно планарным керамическим слоистым сборкам, и таким образом, что вторые коллекторные отверстия в распорных деталях и вторые отверстия в слоистых сборках выровнены с образованием второго коллектора, проходящего сквозь батарею перпендикулярно планарным керамическим слоистым сборкам.

Толщина слоистой сборки может находиться между примерно 1,5 и примерно 8 мм, если измерять ее в осевом направлении от внешней стороны первого опорного слоя до внешней стороны второго опорного слоя. Расстояние между последовательными слоистыми сборками в осевом направлении, определяемое толщиной распорной детали, может находиться между примерно 0,5 и примерно 5 мм.

Керамическая мембранная батарея может дополнительно содержать соединительный материал на каждой поверхности раздела между планарной керамической слоистой сборкой и керамической распорной деталью, причем этот соединительный материал содержит по меньшей мере один оксид металла, имеющий по меньшей мере один общий металл, содержащийся по меньшей мере в одном из первого многокомпонентного металлического оксида и второго многокомпонентного металлического оксида, и этот соединительный материал имеет температуру плавления ниже температуры спекания первого многокомпонентного металлического оксида и ниже температуры спекания второго многокомпонентного металлического оксида.

В одном из своих аспектов настоящее изобретение включает в себя сборку в виде планарного керамического канального опорного слоя, содержащую:

(a) планарный керамический щелевой опорный слой, имеющий первую поверхность, вторую поверхность и внешнюю периферию и включающий в себя:

(1) область, ограниченную параллелограммом с прямыми углами, в пределах которой заключено первое множество параллельных щелей, проходящих сквозь опорный слой и ориентированных параллельно первой стороне и противоположной второй стороне параллелограмма,

(2) второе множество параллельных щелей, которые проходят сквозь опорный слой от первой стороны до второй стороны, перпендикулярны первому множеству параллельных щелей и расположены между периферией и первой стороной параллелограмма, и

(3) третье множество параллельных щелей, которые проходят сквозь опору от первой стороны до второй стороны, перпендикулярны первому множеству параллельных щелей и расположены между периферией и второй стороной параллелограмма;

(b) первый планарный керамический слой с проточными каналами, находящийся в контакте с первой поверхностью планарного керамического щелевого опорного слоя, причем первый планарный керамический слой с проточными каналами включает в себя множество параллельных проточных каналов, которые проходят сквозь него, примыкают и перпендикулярны первому множеству параллельных щелей в опорном слое и находятся в проточном сообщении текучей средой с ними;

(c) второй планарный керамический слой с проточными каналами, находящийся в контакте со второй поверхностью планарного керамического щелевого опорного слоя, причем второй планарный слой с проточными каналами включает в себя множество параллельных проточных каналов, которые проходят сквозь него, примыкают и перпендикулярны первому множеству параллельных щелей в опорном слое и находятся в проточном сообщении текучей средой с ними; и

(d) первый и второй ряды параллельных щелей, которые проходят сквозь сборку в виде керамического канального опорного слоя, образованную первым планарным керамическим слоем с проточными каналами, опорным слоем и вторым планарным керамическим слоем с проточными каналами, при этом:

(1) первый и второй ряды параллельных щелей перпендикулярны множеству параллельных проточных каналов в первом и втором планарных керамических слоях с проточными каналами,

(2) первый ряд параллельных щелей расположен между периферией и первой стороной параллелограмма, и щели в первом ряду параллельных щелей проходят через и пересекаются со вторым множест-

вом параллельных щелей, проходящих сквозь опорный слой, и

(3) второй ряд параллельных щелей расположен между периферией и второй стороной параллелограмма, и щели во втором ряду параллельных щелей проходят через и пересекаются с третьим множеством параллельных щелей, проходящих сквозь опорный слой;

при этом щели в первом и втором рядах параллельных щелей находятся в проточном сообщении текучей средой со всеми щелями в первом планарном керамическом слое с проточными каналами, опорном слое и втором планарном керамическом слое с проточными каналами.

Ширина каждой щели в первом множестве параллельных щелей в планарном керамическом щелевом опорном слое может находиться между примерно 0,2 и примерно 2 мм, а расстояние между соседними параллельными щелями в первом множестве параллельных щелей может находиться между примерно 0,2 и примерно 4 мм.

Вариант осуществления изобретения, относящийся к способу, включает в себя способ окисления углеводородов, заключающийся в том, что:

(a) обеспечивают наличие планарной керамической мембранной реакторной сборки, содержащей плотный слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий первую сторону и вторую сторону, опорный слой, содержащий пористый многокомпонентный металлооксидный материал со смешанной проводимостью, находящийся в контакте с первой стороной плотного слоя, и керамический канальный опорный слой, находящийся в контакте со второй стороной плотного слоя;

(b) пропускают нагретый подаваемый кислородсодержащий окисляющий газ сквозь керамический канальный слой и вводят в контакт со второй стороной плотного слоя;

(c) обеспечивают проникновение ионов кислорода сквозь плотный слой и появление кислорода на первой стороне плотного слоя;

(d) вводят нагретый подаваемый углеводородсодержащий газ в контакт с опорным слоем, при этом подаваемый углеводородсодержащий газ диффундирует сквозь опорный слой; и

(e) проводят взаимодействие подаваемого углеводородсодержащего газа с кислородом с получением продукта окисления углеводородов.

Подаваемый углеводородсодержащий газ может содержать одно или большее количество углеводородных соединений, содержащих от одного до шести атомов углерода. Подаваемый кислородсодержащий окисляющий газ может быть выбран из группы, состоящей из воздуха, обедненного кислородом воздуха и продуктов сгорания, содержащих кислород, азот, диоксид углерода и воду. Продукт окисления углеводородов может содержать окисленные углеводороды, частично окисленные углеводороды, водород и воду.

Подаваемый кислородсодержащий окисляющий газ и подаваемый углеводородсодержащий газ могут одновременно протекать через керамическую мембранную реакторную сборку. Опорный слой может включать в себя один или большее количество катализаторов, содержащих металлы или соединения, содержащие металлы, выбранные из группы, состоящей из платины, палладия, родия, рутения, иридия, золота, никеля, кобальта, меди, калия и их смесей.

Другой вариант осуществления изобретения относится к способу изготовления сборки в виде сырого керамического планарного канального опорного слоя, заключающемуся в том, что:

(a) приготавливают сырой керамический планарный щелевой опорный слой, имеющий первую поверхность, вторую поверхность и внешнюю периферию и включающий в себя:

(1) области на первой и второй поверхностях, причем каждая область ограничена параллелограммом с прямыми углами в пределах внешней периферии, при этом каждый параллелограмм имеет первую сторону и противоположную вторую сторону,

(2) первое множество параллельных щелей, которые проходят сквозь опорный слой от первой стороны до второй стороны, перпендикулярны первой стороне каждого параллелограмма и расположены между периферией и первой стороной каждого параллелограмма, и

(3) второе множество параллельных щелей, которые проходят сквозь опору от первой стороны до второй стороны, перпендикулярны второй стороне каждого параллелограмма и расположены между периферией и второй стороной каждого параллелограмма;

(b) приготавливают первый и второй сырые керамические планарные слои с проточными каналами, причем каждый из этих слоев включает в себя множество параллельных проточных каналов, которые проходят сквозь него;

(c) размещают первый сырой керамический планарный слой с проточными каналами в контакте с первой поверхностью сырого керамического планарного щелевого опорного слоя таким образом, что множество параллельных проточных каналов ориентированы параллельно первому и второму множеству параллельных щелей в опорном слое и расположены в пределах области на первой поверхности, ограниченной параллелограммом с прямыми углами;

(d) размещают второй сырой керамический планарный слой с проточными каналами в контакте со второй поверхностью сырого керамического планарного щелевого опорного слоя таким образом, что множество параллельных проточных каналов ориентированы параллельно первому и второму множеству

параллельных щелей в опорном слое и расположены в пределах области на второй поверхности, ограниченной параллелограммом с прямыми углами; и

(e) вырезают первый и второй ряды параллельных щелей, проходящих сквозь сборку в виде сырого керамического планарного канального опорного слоя, образованную первым сырым керамическим планарным слоем с проточными каналами, сырым керамическим планарным щелевым опорным слоем и вторым сырым керамическим планарным слоем с проточными каналами, при этом:

(1) первый и второй ряды параллельных щелей перпендикулярны множеству параллельных проточных каналов в первом и втором сырых керамических планарных слоях с проточными каналами,

(2) первый ряд параллельных щелей расположен между периферией и первой стороной параллелограмма, и щели в первом ряду параллельных щелей проходят через и пересекаются с первым множеством параллельных щелей, проходящих сквозь опорный слой,

(3) второй ряд параллельных щелей расположен между периферией и второй стороной параллелограмма, и щели во втором ряду параллельных щелей проходят через и пересекаются со вторым множеством параллельных щелей, проходящих сквозь опорный слой; и

(f) вырезают третий ряд параллельных щелей, проходящих сквозь сборку в виде сырого керамического планарного канального опорного слоя, образованную первым сырым керамическим планарным слоем с проточными каналами, сырым керамическим планарным щелевым опорным слоем и вторым сырым керамическим планарным слоем с проточными каналами, причем щели в третьем ряду параллельных щелей параллельны щелям в первом и втором рядах параллельных щелей и пролегают между первым и вторым рядами параллельных щелей;

при этом щели в первом и втором рядах параллельных щелей находятся в проточном сообщении текучей средой со всеми щелями в первом сыром керамическом планарном слое с проточными каналами, сыром керамическом планарном щелевом опорном слое и во втором сыром керамическом планарном слое с проточными каналами.

Керамический многокомпонентный металлооксидный материал может включать в себя один или большее количество компонентов, при этом материал может иметь общий состав $(La_xCa_{1-x})_yFeO_{3-\delta}$, где $1,0>x>0,5$, $1,1\geq y>1,0$, а δ - число, которое придает составу вещества электронейтральность.

Альтернативный вариант осуществления изобретения включает в себя планарную керамическую мембранную сборку, содержащую плотный слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий первую сторону и вторую сторону, пористый слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, находящийся в контакте с участками первой стороны плотного слоя, керамический канальный опорный слой, находящийся в контакте со второй стороной плотного слоя, и покрытие из пористого многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью на тех участках второй стороны плотного слоя, которые не контактируют с керамическим канальным опорным слоем.

Покрытие может включать в себя один или большее количество катализаторов восстановления кислорода, содержащих металлы или соединения, содержащие металлы, выбранные из группы, состоящей из платины, палладия, рутения, золота, серебра, висмута, бария, ванадия, молибдена, церия, празеодима, кобальта, родия и марганца.

Другой альтернативный вариант осуществления изобретения включает в себя планарную керамическую слоистую сборку, содержащую:

(a) планарный керамический канальный опорный слой, имеющий первую сторону и вторую сторону;

(b) первый плотный слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем участок этой внутренней стороны находится в контакте с первой стороной керамического канального опорного слоя;

(c) первый внешний опорный слой, содержащий пористый многокомпонентный металлооксидный материал со смешанной проводимостью и имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем эта внутренняя сторона находится в контакте с внешней стороной первого плотного слоя;

(d) второй плотный слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем участки этой внутренней стороны находятся в контакте со второй стороной керамического канального слоя;

(e) второй внешний опорный слой, содержащий пористый многокомпонентный металлооксидный материал со смешанной проводимостью и имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем эта внутренняя сторона находится в контакте с внешней стороной второго плотного слоя; и

(f) покрытие из пористого многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью на тех участках внутренних сторон первого и второго плотных слоев, которые не контактируют с первой и второй сторонами керамического канального опорного слоя.

Покрытие может включать в себя один или большее количество катализаторов восстановления кислорода, содержащих металлы или соединения, содержащие металлы, выбранные из группы, состоящей из платины, палладия, рутения, золота, серебра, висмута, бария, ванадия, молибдена, церия, празеодима,

кобальта, родия и марганца.

В другом альтернативном варианте осуществления изобретение может включать в себя способ изготовления планарной керамической мембранной сборки, заключающийся в том, что:

(a) обеспечивают наличие планарной керамической мембранной конструкции, содержащей плотный слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий первую сторону и вторую сторону, пористый слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, находящийся в контакте с первой стороной плотного слоя, и керамический канальный опорный слой, находящийся в контакте со второй стороной плотного слоя; и

(b) наносят покрытие из пористого многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью на те участки поверхности плотного слоя, которые не контактируют с канальным опорным слоем.

Соответствующий вариант осуществления включает в себя способ изготовления планарной керамической слоистой сборки, заключающийся в том, что:

(a) обеспечивают наличие планарной керамической слоистой конструкции, содержащей:

(1) планарный керамический канальный опорный слой, имеющий первую сторону и вторую сторону;

(2) первый плотный слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем участки этой внутренней стороны находятся в контакте с первой стороной керамического канального опорного слоя;

(3) первый внешний опорный слой, содержащий пористый многокомпонентный металлооксидный материал со смешанной проводимостью и имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем эта внутренняя сторона находится в контакте с внешней стороной первого плотного слоя;

(4) второй плотный слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем участки этой внутренней стороны находятся в контакте со второй стороной керамического канального слоя; и

(5) второй внешний опорный слой, содержащий пористый многокомпонентный металлооксидный материал со смешанной проводимостью и имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем эта внутренняя сторона находится в контакте с внешней стороной второго плотного слоя;

(b) обеспечивают протекание суспензии порошка многокомпонентного оксида металлов, суспендированного в жидкости, сквозь канальный опорный слой и осаждают слой, содержащий упомянутый порошок оксида металлов и упомянутую жидкость, на внутренних поверхностях канального опорного слоя, первого плотного слоя и второго плотного слоя; и

(c) испаряют жидкость из упомянутого слоя для формирования покрытия из порошка многокомпонентного оксида металлов на внутренних поверхностях канального опорного слоя, первого плотного слоя и второго плотного слоя.

Этот способ может дополнительно содержать частичное спекание покрытия путем нагрева планарной керамической слоистой сборки до температур между 900 и 1600°C в течение времени, составляющего от 0,5 до 12 ч.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 представлено схематическое поперечное сечение примерной мембранной сборки в одном из вариантов осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 2 представлен вид в плане слоя с проточными каналами для примерной мембранной сборки, которая является вариантом осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 3 представлен в увеличенном масштабе вид области проточных каналов слоя с проточными каналами, показанного на фиг. 2.

На фиг. 4 представлен вид в плане щелевого опорного слоя для примерной мембранной сборки в варианте осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 5 представлен вид в плане готового канального опорного слоя, в котором используются компоненты, показанные на фиг. 2 и 4.

На фиг. 6A представлен вид в плане готовой слоистой сборки.

На фиг. 6B представлен вид в плане альтернативной готовой слоистой сборки.

На фиг. 7A представлен вид в сечении вдоль линии 1-1, показанной на фиг. 6A и 6B.

На фиг. 7B представлен вид в сечении вдоль линии 2-2, показанной на фиг. 6A и 6B.

На фиг. 8A представлен схематический вид сбоку керамической распорной детали, предназначенной для использования в вариантах осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 8B представлен схематический вид сверху керамической распорной детали, показанной на фиг. 8A.

На фиг. 9A показан схематический вид спереди примерной мембранной батареи, образованной чередующимися слоистыми сборками и распорными деталями.

На фиг. 9B представлен схематический вид сбоку батареи, показанной на фиг. 9A.

На фиг. 10 проиллюстрированы потоки окисляющего газа и реакционного газа в примерной батарее, показанной на фиг. 9B.

Подробное описание изобретения

Указанные выше варианты осуществления настоящего изобретения предоставляют такие конструкции мембран для реакторов частичного окисления углеводородов, которые обеспечивают использование тонкого мембранного слоя, проницаемого для кислорода и работающего при большой разности давлений без развития пятен нагрева, вызываемых локализованной сильной диффузией кислорода и большими скоростями экзотермического окисления. Этого можно достичь, в частности, предусматривая значительное сопротивление диффузии либо на стороне низкого давления или, иначе говоря, стороне окислителя мембраны, либо на стороне высокого давления или, иначе говоря, стороне реагентов мембраны. Ограничивая скорость диффузии либо окислителя, либо реагентов к поверхностям активного слоя мембраны, можно уменьшить или предотвратить развитие пятен нагрева на мембране. Пористый слой, находящийся в контакте с активным слоем мембраны, может обеспечить средство, ограничивающее скорость диффузии, и такой пористый слой можно располагать на любой стороне или на обеих сторонах активной мембраны.

В вариантах осуществления настоящего изобретения пористый слой предпочтительно располагают на той стороне активной мембраны, которая обладает наибольшими коэффициентами диффузии газовой фазы. Например в мембранных реакторах для окисления углеводородов с использованием подачи воздуха газ на стороне углеводородов или реагентов активной мембраны проявляет более высокие коэффициенты диффузии газовой фазы в пористых средах, чем газы на стороне окислителя или воздуха активной мембраны. Таким образом, пористый опорный слой предпочтительно располагают на стороне реагентов мембраны для того, чтобы минимизировать сопротивления диффузии газовой фазы.

В мембранном реакторе с высокой разностью давлений между сторонами реагентов и окислителя активной мембраны в том случае, когда давление является большим на стороне реагентов, пористый слой на стороне окислителя подвергается более значительным сжимающим напряжениям, чем те, которые могли бы возникнуть, если бы пористая опора находилась на стороне реагентов активной мембраны. В этом заключается еще одна причина предпочтительного расположения пористого опорного слоя на стороне реагентов активной мембраны. Размещая пористую опору на стороне реагентов мембраны, можно управлять пятнами нагрева на активной мембране с одновременной минимизацией сжимающих напряжений в пористом материале.

Плотный слой активной мембраны также должен поддерживаться на стороне окислителя мембраны. В вариантах осуществления настоящего изобретения этого можно достичь, размещая керамический канальный слой или канальный опорный слой на стороне окислителя мембраны, при этом окислитель, например воздух, течет по каналам, образованным в канальном опорном слое и вступает в непосредственный контакт с поверхностью активной мембраны. Таким образом, один вариант осуществления настоящего изобретения включает в себя мембранную сборку с плотным активным слоем, имеющим пористый опорный слой на одной своей стороне и канальный опорный слой на другой своей стороне. Более конкретно, один вариант осуществления изобретения включает в себя планарную керамическую мембранную сборку, содержащую плотный слой плотного многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий первую сторону и вторую сторону, пористый слой многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, находящийся в контакте с первой стороной плотного слоя, и керамический канальный слой или канальный опорный слой, находящийся в контакте со второй стороной плотного слоя. Многокомпонентный металлооксидный материал со смешанной проводимостью проводит как ионы кислорода, так и электроны.

Один вариант осуществления изобретения изображен на фиг. 1, где представлено схематическое сечение (не обязательно в масштабе) примерной мембранной сборки, которую можно использовать в мембранном реакторе окисления углеводородов. Активный слой 1 мембраны представляет собой плотный слой из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью и может иметь толщину в диапазоне от примерно 10 до примерно 500 мкм. Одна сторона активного слоя мембраны, которую можно назвать внешней стороной, находится в контакте с пористым опорным слоем 3 и предпочтительно связана (соединена) с ним. Другая сторона активного слоя мембраны, которую можно назвать внутренней стороной, находится в контакте и предпочтительно связана (соединена) с канальным слоем или канальным опорным слоем 5, который содержит керамические опорные ребра 7, чередующиеся с проточными каналами 9 для окислителя, проходящими сквозь этот слой. Одна сторона пористого опорного слоя 3, которую можно назвать внутренней стороной, находится в контакте с внешней стороной активного слоя 1 мембраны. Другую сторону пористого опорного слоя 3 можно назвать внешней стороной.

В данном описании термины «канальный слой» и «канальный опорный слой» имеют один и тот же смысл. По определению, канальный слой имеет каналы или отверстия, проходящие между двумя поверхностями этого слоя, и по этим каналам может беспрепятственно течь газ. В типичном случае, канальный слой сформирован из плотного керамического материала. Термины «пористый слой» и «пористый опорный слой» имеют один и тот же смысл. Термины «опорный слой» и «внешний опорный слой» имеют один и тот же смысл и определяют слой, содержащий пористый керамический материал. Термины «пористый слой», «пористый опорный слой», «опорный слой» и «внешний опорный слой» могут упот-

ребляться как взаимозаменяемые. Термин «пористый» применим к спеченному или обожженному керамическому материалу или слоям, имеющему или имеющим сквозные поры, т.е. поры, которые взаимосвязаны таким образом, что через такой слой может течь газ.

Чтобы мембрана могла работать, к обеим поверхностям активного слоя мембраны нужно подавать реагенты. К внутренней поверхности активного слоя мембраны подают кислородсодержащий окисляющий подаваемый газ, а к внешней поверхности активного слоя мембраны подают углеводородсодержащий газ. Кислородсодержащий окисляющий подаваемый газ может быть выбран из группы, состоящей из воздуха, обедненного кислородом воздуха и продуктов сгорания, содержащих кислород, азот, диоксид углерода и воду. Углеводородсодержащий газ может содержать одно или большее количество углеводородных соединений, содержащих от одного до шести атомов углерода.

Сопротивление массопереносу к поверхности активного слоя мембраны может быть меньшим, когда поверхность не покрыта пористым опорным слоем. Газообразные вещества (молекулы), проникающие сквозь пористый слой, будут испытывать сопротивление диффузии. Газ может беспрепятственно течь по каналам в канальном слое. Гидравлический диаметр каналов в канальном опорном слое в типичном случае на 2-3 порядка величины больше, чем средний диаметр пор в пористом опорном слое. Гидравлический диаметр канала с прямоугольным поперечным сечением определяется как учетверенная площадь поперечного сечения, деленная на периметр смоченной поверхности.

Термин «плотный» относится к керамическому материалу, через который, когда он спечен или обожжен, не может течь газ. Газ не может течь через плотные керамические мембраны, изготовленные из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, поскольку такие мембраны являются цельными и не имеют трещин, дырок или дефектов, допускающих протечки газа. Ионы кислорода могут проникать сквозь плотные керамические мембраны, изготовленные из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью. Термин «сырой керамический» обозначает материал, содержащий керамический порошок до спекания или обжига. Сырые керамические материалы могут содержать органические связующие, органические диспергаторы или органические порообразователи. Термин «керамический», употребляемый отдельно, относится к этому же материалу после спекания или обжига.

Канальный опорный слой 5 может быть выполнен из многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью и может иметь типичную толщину в диапазоне от примерно 100 мкм до примерно 4 мм. Пористый опорный слой 3 может иметь толщину в диапазоне от примерно 50 мкм до примерно 1 мм, и его пористость, определяемая как объемная доля пор, находится между примерно 10 и примерно 40%, а кривизна пор находится между примерно 3 и примерно 10. Кривизна пор определяется как отношение, в числителе которого - коэффициент диффузии газовой фазы, умноженный на пористость, а в знаменателе - измеренная эффективная диффузия через пористый слой. Более подробное определение кривизны пор можно найти в книге «Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design», написанной Чарльзом Хиллом (Charles Hill), John Wiley and Sons, 1977, с. 435.

Когда предлагаемую мембранную сборку используют в мембранном реакторе окисления углеводородов, в котором сторона реагентов или углеводородов находится под более высоким давлением, чем сторона окислителя, пористый опорный слой 3 предпочтительно находится на стороне реагентов, а канальный опорный слой 5 предпочтительно находится на стороне окислителя. Когда мембранный реактор окисления углеводородов эксплуатируется для преобразования подаваемого газообразного метана в синтез-газ посредством взаимодействия с кислородом из подаваемого воздуха, пористый опорный слой 3 предпочтительно находится на стороне метана/синтез-газа, а канальный опорный слой 5 предпочтительно находится на стороне окислителя или воздуха активного слоя 1 мембраны.

Плотный материал в активном слое 1 мембраны может содержать многокомпонентное металлооксидное соединение со смешанной проводимостью, имеющее общую формулу $(La_xCa_{1-x})_yFeO_{3-\delta}$, где $1,0>x>0,5$, $1,1\geq y>1,0$, а δ - число, которое придает составу вещества электронейтральность.

Для пористого опорного слоя 3 можно использовать любой подходящий керамический материал, который может быть, например, материалом того же состава, что и материал активного слоя 1 мембраны. В предпочтительном варианте, пористый опорный слой 3 представляет собой многокомпонентный металлооксидный материал со смешанной проводимостью. Для структурных элементов канального опорного слоя 5 можно использовать любой подходящий керамический материал, и этот керамический материал может иметь, например, такой же состав, как материал активного слоя 1 мембраны. В предпочтительном варианте, материал канального опорного слоя является плотным керамическим материалом. В одном варианте осуществления все упомянутые слои - активный слой 1 мембраны, пористый опорный слой 3 и канальный опорный слой 5 - могут быть выполнены из материала одного и того же состава.

Активный слой 1 мембраны по выбору может включать в себя один или большее количество катализаторов восстановления кислорода на стороне окислителя. Катализатор или катализаторы могут содержать металлы или соединения, содержащие металлы, выбранные из группы, состоящей из платины, палладия, рутения, золота, серебра, висмута, бария, ванадия, молибдена, церия, празеодима, кобальта, родия и марганца.

Пористый опорный слой 3 по выбору может включать в себя один или большее количество катализаторов, способствующих окислению углеводородов и другим реакциям, которые происходят в пористом слое. Катализатор или катализаторы можно осаждать на любой поверхности или на обеих поверхностях пористого опорного слоя 3 или, в альтернативном варианте, можно диспергировать во всем слое. Один или большее количество катализаторов могут содержать металлы или соединения, содержащие металлы, выбранные из группы, состоящей из платины, палладия, родия, рутения, иридия, золота, никеля, кобальта, меди, калия и их смесей.

Если того требуют конструктивные и/или технологические причины, между активным слоем 1 мембраны и канальным опорным слоем 5 может быть расположен дополнительный пористый слой.

Можно предусмотреть различные конфигурации трубчатых или плоских пластинчатых мембран, воплощающие основные конструктивные характеристики мембраны, изображенной на фиг. 1, и любые из этих конфигураций считаются находящимися в рамках вариантов осуществления настоящего изобретения. Особенно полезными в вышеописанном применении для реакторов окисления углеводородов являются модульные конфигурации в виде плоских пластинчатых или, иначе говоря, планарных мембран.

Одним примерным вариантом осуществления настоящего изобретения является планарная керамическая слоистая сборка, содержащая планарный керамический канальный слой, имеющий первую сторону и вторую сторону, первый плотный слой многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем эта внутренняя сторона находится в контакте с первой стороной керамического канального слоя, и первый пористый керамический слой многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем эта внутренняя сторона находится в контакте с внешней стороной первого плотного слоя. Такая слоистая сборка также включает в себя второй плотный слой многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем эта внутренняя сторона находится в контакте со второй стороной керамического канального слоя, и второй пористый слой многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью, имеющий внутреннюю сторону и внешнюю сторону, причем эта внутренняя сторона находится в контакте с внешней стороной второго плотного слоя. Таким образом, слоистая сборка в этом варианте осуществления имеет центральный канальный слой, проложенный между двумя активными слоями мембраны, а эти два активных слоя мембраны заключены между двумя внешними пористыми опорными слоями.

В альтернативном варианте осуществления на участках поверхности активного слоя 1 мембраны, обращенных к проточным каналам 9 для окислителя, т.е. тех участках поверхности активного слоя 1 мембраны, которые не контактируют с опорными ребрами 7, можно нанести тонкое покрытие (не показано) из пористого многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью. Это покрытие увеличивает площадь активной поверхности активного слоя 1 мембраны и способствует массопереносу на поверхности раздела между активным слоем 1 мембраны и окислителем или кислородсодержащим газом, текущим по проточным каналам для окислителя. Это покрытие может дополнительно покрывать стенки опорных ребер 7. Покрытие может содержать один или большее количество катализаторов восстановления кислорода на стороне окислителя. Один или большее количество катализаторов могут содержать металлы или соединения, содержащие металлы, выбранные из группы, состоящей из платины, палладия, рутения, золота, серебра, висмута, бария, ванадия, молибдена, церия, празеодима, кобальта, родия и марганца. Способы нанесения этого покрытия описаны ниже.

Свойства и характеристики компонентов мембранной сборки, описанной выше, являются типичными для плотных слоев, канальных опорных слоев и пористых опорных слоев в вариантах осуществления, описанных ниже.

Описание изготовления планарной керамической слоистой сборки согласно такому примерному варианту осуществления начнем с канального слоя или канального опорного слоя. Этот примерный канальный опорный слой может быть получен из трех планарных компонентов (т.е. компонентов с плоскопараллельными поверхностями) - планарного сырого керамического щелевого опорного слоя и двух идентичных планарных сырых керамических слоев с проточными каналами, при этом щелевой опорный слой проложен между слоями с проточными каналами. Это иллюстрируется ниже путем поочередного описания каждого из планарных компонентов.

На фиг. 2 представлен вид в плане (не обязательно в масштабе) слоя с проточными каналами. Этот планарный слой сформирован из плотного сырого керамического материала, имеющего выбранный состав, и может иметь квадратную, прямоугольную, круглую или любую другую подходящую форму. Слой 201 с проточными каналами является прямоугольным и имеет сформированные в нем две прямоугольные канальные области 203 и 205. Каждая канальная область имеет некоторый рисунок сквозных каналов, проходящих сквозь этот слой, с решеткой сплошных ребер, сформированных между каналами. Этот рисунок лучше проиллюстрирован на фиг. 3, где представлен увеличенный вид в плане (не обязательно в масштабе) каналов в областях 203 и 205, представленных на фиг. 2, показывающий рисунок из расположенных в чередующемся порядке открытых каналов 301, образованных типичным образом чередующимися опорными ребрами 303, которые параллельны сквозным каналам 301, и промежуточными опорны-

ми ребрами 305, которые перпендикулярны сквозным каналам 301.

На фиг. 4 представлен вид в плане (не обязательно в масштабе) щелевого опорного слоя. Этот планарный слой сформирован из плотного сырого керамического материала, имеющего выбранный состав, и может иметь квадратную, прямоугольную или любую другую подходящую форму, а в типичном случае имеет форму и размеры по внешнему периметру, аналогичные форме и размерам по внешнему периметру слоя с проточными каналами, показанного на фиг. 2. Щелевой опорный слой 401 имеет первую в основном прямоугольную область, содержащую параллельные щели 403, проходящие сквозь этот слой между опорными ребрами 405, и вторую в основном прямоугольную область, содержащую параллельные щели 407, проходящие сквозь этот слой между опорными ребрами 409. В типичном случае, ширина опорных ребер 405 и 409 (или расстояние между щелями 403 и 407) находится между примерно 0,2 и примерно 4 мм, а ширина щелей 403 и 407 находится между примерно 0,2 и примерно 2 мм.

Щелевой опорный слой 401 также имеет множество параллельных щелей 411, проходящих сквозь этот слой, которые перпендикулярны параллельным щелям 403 и расположены между одной стороной первой в основном прямоугольной области и внешней периферией 413. Щелевой опорный слой 401 также имеет множество параллельных щелей 415, проходящих сквозь этот слой, которые перпендикулярны параллельным щелям 403 и расположены между противоположной стороной первой в основном прямоугольной области и внешней периферией 417. Щелевой опорный слой 401 также имеет множество параллельных щелей 419, проходящих сквозь этот слой, которые перпендикулярны параллельным щелям 407 и расположены между одной стороной второй в основном прямоугольной области и внешней периферией 421. Щелевой опорный слой 401 также имеет множество параллельных щелей 423, проходящих сквозь этот слой, которые перпендикулярны параллельным щелям 407 и расположены между противоположной стороной первой в основном прямоугольной области и внешней периферией 425.

Щелевой опорный слой, такой как щелевой опорный слой 401, проложен между двумя слоями с проточными каналами, такими как слой 201 с проточными каналами, для формирования промежуточного канального опорного слоя. В этом промежуточном канальном опорном слое чередующиеся опорные ребра 303 (фиг. 3) слоя 201 с проточными каналами опираются на опорные ребра 405 и 409. Промежуточные опорные ребра 305 накладываются на щели 403 и 407 и являются более узкими, чем ширина параллельных щелей 403 и 407, так что соседние каналы 301 в направлении длины могут находиться в проточном сообщении, т.е. промежуточные опорные ребра 305 не блокируют или не перекрывают щели 403 и 407.

Модификация промежуточного сырого керамического канального опорного слоя сформированного путем размещения щелевого опорного слоя между двумя слоями с проточными каналами, показана на фиг. 5, где представлен вид в плане (не обязательно в масштабе) готового канального опорного слоя 501. Эта модификация предусматривает прорезание параллельных щелей 503 и 505 на каждой стороне прямоугольной канальной области 507, причем эти щели параллельны щелям 403 и 407 в щелевом опорном слое. Эти щели проходят полностью сквозь канальный опорный слой 501 и поэтому прорезаны через и пересекаются со щелями 411 и 415 (фиг. 4) в щелевом опорном слое (не виден на фиг. 5). Эта модификация также предусматривает прорезание параллельных щелей 509 и 511 на каждой стороне прямоугольной канальной области 513. Эти щели проходят полностью сквозь канальный опорный слой 501 и поэтому прорезаны через и пересекаются со щелями 419 и 423 (фиг. 4) в щелевом опорном слое (не виден на фиг. 5).

Следовательно, щели 503 и 505 находятся в проточном сообщении со щелями 403 (фиг. 4) и со щелями в прямоугольной канальной области 507, а также с другой прямоугольной канальной областью (не видна на этом виде) на противоположной стороне канального опорного слоя 501. Кроме того, ввиду вышеизложенного щели 509 и 511 находятся в проточном сообщении со щелями 407 (фиг. 4) и со щелями в прямоугольной канальной области 513, а также с другой прямоугольной канальной областью (не видна на этом виде) на противоположной стороне канального опорного слоя 501.

При осуществлении альтернативного способа изготовления промежуточного сырого керамического канального опорного слоя изначально не прорезают щели 403 и 407 в слое 401 (фиг. 4). Вместо этого, между двумя слоями 201 (фиг. 2) наслаивают центральный слой, аналогичный слою 401 (но без щелей 403 и 407), а потом полностью прорезают щели, аналогичные щелям 403 и 407, сквозь центральный слой и два внешних слоя 201.

Затем готовый сырой керамический канальный слой 501 модифицируют путем размещения тонкого слоя из сырого керамического материала, который является предшественником активного материала мембраны (описанного ранее как активный слой 1 мембраны, изображенный на фиг. 1), в контакте с каждой стороной опорного слоя 501. В одном варианте осуществления слой сырого керамического материала, который является предшественником пористого опорного слоя, описанного ранее, размещают в контакте с каждым из тонких слоев сырого керамического материала, который является предшественником активного материала мембраны. В альтернативном варианте осуществления размещают составной (композиционный) опорный слой из сырого керамического материала в контакте с каждым из тонких слоев сырого керамического материала, который является предшественником активного материала мембраны.

Каждый из этих составных (композиционных) опорных слоев формируют путем нанесения сырой

керамической ленты, которая является предшественником плотного керамического материала, вокруг периферии слоя и поперек центральной области этого слоя для формирования рамки, ограничивающей два окна, которые могут приблизительно совпадать с размерами прямоугольных канальных областей 507 и 513 канального опорного слоя, показанного на фиг. 5. Сырой керамический материал, который является предшественником пористого опорного материала, наносят на эти окна, вводя его в контакт с сырым керамическим материалом, который является предшественником активного слоя мембраны, находящегося в контакте с каждой стороной опорного слоя 501. Эти два варианта осуществления позволяют получить готовые сборки, которые представляют собой сырые керамические слоистые сборки, имеющие центральный канальный слой, проложенный между двумя активными плотными слоями мембраны, с двумя внешними опорными слоями предшественников.

В первом из вышеописанных вариантов осуществления изготовление сырой керамической слоистой сборки завершают, как показано на фиг. 6А, вырезанием отверстий, например четырех отверстий 601, 603, 605 и 607, полностью проходящих сквозь центральную область слоистой сборки. Если это желательно, можно использовать более четырех отверстий. Отверстие 601 пересекается и имеет проточное сообщение со щелями 503 и 509 (фиг. 5). Аналогично, отверстие 607 пересекается и имеет проточное сообщение со щелями 505 и 511 (фиг. 5). Таким образом, отверстия 601 и 607 обеспечивают наличие внутренних коллекторов, сообщающихся текучей средой со щелями 403 и 407 (фиг. 4) и со щелями в прямоугольных канальных областях 507 и 513 (фиг. 5).

Во втором из вышеописанных вариантов осуществления изготовление сырой керамической слоистой сборки завершают, как показано на фиг. 6В, вырезанием отверстий, например, четырех отверстий 609, 611, 613 и 615, полностью проходящих сквозь центральную область слоистой сборки. Если это желательно, можно использовать более четырех отверстий. Отверстие 609 пересекается и имеет проточное сообщение со щелями 503 и 509 (фиг. 5). Аналогично, отверстие 615 пересекается и имеет проточное сообщение со щелями 505 и 511 (фиг. 5). Таким образом, отверстия 609 и 615 обеспечивают наличие внутренних коллекторов, сообщающихся текучей средой со щелями 403 и 407 (фиг. 4) и со щелями в прямоугольных канальных областях 507 и 513 (фиг. 5). В этом варианте осуществления области 617 и 619 опорного слоя содержат сырой керамический материал, который является предшественником пористого опорного материала. Остальная область опорного слоя, т.е. область, окружающая отверстия 609-615, область 617 и область 619, содержит сырую керамическую ленту, описанную выше, которая является предшественником плотного керамического материала.

Эти сырые керамические слоистые сборки затем обжигают для спекания всего керамического материала в сборках. После обжига внутренние конфигурации готовых слоистых сборок, показанных на фиг. 6А и 6В, обеспечивают протекание газа через отверстие 601 или 609, через щели 403 и 407, а также щели в областях 507 и 513, и тем самым - контактирование этого газа с поверхностями двух активных плотных слоев мембраны на каждой стороне центрального канального опорного слоя 501. После контакта с этими двумя активными плотными слоями мембраны газ течет в отверстие 607 или 615. Отверстия 603 и 611, а также отверстия 605 и 613 не имеют прямого проточного сообщения с внутренними щелями и каналами в канальном опорном слое 501, поскольку эти отверстия проходят сквозь среднюю область опорного слоя между щелевыми областями 507 и 513. Отверстия 603 и 605 или отверстия 611 и 613 могут служить в качестве части проточного коллектора батареи, описанной ниже.

Готовые слоистые сборки, показанные на фиг. 6А и 6В, могут иметь ширину между 5 и 40 см, длину между 5 и 40 см и толщину между 1,5 и 8 мм.

Внутренняя структура описанных выше слоистых сборок изображена на фиг. 7А, где показано (не обязательно в масштабе) типичное внутреннее сечение вдоль линии 1-1, изображенной на фиг. 6А и 6В. Внешние опорные слои 701 и 703 из пористого керамического материала описаны ранее в качестве пористого опорного слоя 3, показанного на фиг. 1. Активные плотные слои 705 и 707 мембраны описаны ранее в качестве активного слоя 1 мембраны, показанного на фиг. 1. Щелевой опорный слой 709 соответствует щелевому опорному слою 401, показанному на фиг. 4, и имеет участки 711 параллельных опорных ребер 405 или 409, показанных на фиг. 4. Также показаны типичные открытые щели 713, которые соответствуют параллельным щелям 403 или 407, показанным на фиг. 4.

Слои 715 и 717 с проточными каналами соответствуют слою с проточными каналами, показанному на фиг. 2 и - в увеличенном масштабе - на фиг. 3. Типичные открытые каналы 719 соответствуют открытым каналам 301, образованным опорными ребрами 303, расположенными в чередующемся порядке и показанными на фиг. 3. Типичные промежуточные опорные ребра 721 и 723 соответствуют промежуточным опорным ребрам 305, показанным на фиг. 3. Типичные открытые каналы 725 представляют типичные открытые каналы 301, образованные опорными ребрами 303, расположенными в чередующемся порядке и показанными на фиг. 3. Типичные промежуточные опорные ребра 727 и 729 соответствуют промежуточным опорным ребрам 305, показанным на фиг. 3. Типичные открытые щели 713 шире, чем промежуточные опорные ребра 721, 723, 727 и 729, так что открытые каналы 719 и 725 находятся в проточном сообщении через открытые щели 713.

Внутренняя структура описанной выше примерной слоистой сборки также изображена на фиг. 7В, где показано (не обязательно в масштабе) типичное внутреннее сечение вдоль линии 2-2, изображенной

на фиг. 6А и 6В. Внешние опорные слои 701 и 703 и активные плотные слои 705 и 707 идентичны тем, которые показаны на фиг. 7А. В сечении, проведенном вдоль линии 2-2, показан продольный вид щелевого опорного слоя 709, причем этот вид соответствует продольному сечению участка щели 403 или 407, показанной на фиг. 4.

Слои 715 и 717 с проточными каналами соответствуют слою с проточными каналами, показанному на фиг. 2 и - в увеличенном масштабе - на фиг. 3. Сечение, проведенное вдоль линии 2-2, представляет собой сечение по открытым каналам 301 и расположенным в чередующемся порядке опорным ребрам 303, показанных на фиг. 3. Кроме того, на фиг. 7В показаны пористые опорные слои 701 и 703, а также плотные слои 705 и 707.

На фиг. 7А и 7В канальный опорный слой может быть образован щелевым опорным слоем 709 и слоями 715 и 717 с проточными каналами. Канальный опорный слой имеет первую сторону, образованную поверхностью раздела между внутренней стороной плотного слоя 705 и слоем 715 с проточными каналами. Канальный опорный слой имеет вторую сторону, образованную поверхностью раздела между внутренней стороной плотного слоя 707 и слоем 717 с проточными каналами. Участки плотного слоя 705 находятся в контакте с расположенными в чередующемся порядке опорными ребрами 303, а другие участки не контактируют с этими ребрами. Кроме того, участки плотного слоя 707 находятся в контакте с расположенными в чередующемся порядке опорными ребрами 303, а другие участки не контактируют с этими ребрами. Таким образом, лишь некоторые участки плотного слоя находятся в действительном контакте со стороной канального опорного слоя, а остальные участки плотного слоя не находятся в действительном контакте с канальным опорным слоем.

В альтернативном варианте осуществления на участки активных плотных слоев 705 и 707 мембраны, обращенные к открытым каналам 719 и 725 (фиг. 7А) и открытым каналам 301 (фиг. 7В), можно нанести тонкое покрытие (не показано) из пористого многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью. Эти участки являются участками активных плотных слоев 705 и 707 мембраны, не контактирующими с промежуточными опорными ребрами 721, 723, 727 и 729 (фиг. 7А) и расположенными в чередующимся порядке опорными ребрами 303 (фиг. 7В). Это покрытие увеличивает площадь активной поверхности активных плотных слоев 705 и 707 мембраны и способствует массопереносу на поверхности раздела между активными плотными слоями 705 и 707 мембраны и окислителем или кислородсодержащим газом, текущим по проточным каналам для окислителя. Это покрытие может содержать один или большее количество катализаторов восстановления кислорода на стороне окислителя. Один или большее количество катализаторов могут содержать металлы или соединения, содержащие металлы, выбранные из группы, состоящей из платины, палладия, рутения, золота, серебра, висмута, бария, ванадия, молибдена, церия, празеодима, кобальта, родия и марганца.

Покрытие может быть нанесено путем обеспечения протекания суспензии порошка многокомпонентного оксида металлов по каналам слоистой сборки после того, как она была собрана либо в сыром состоянии, когда она не подвергнута термообработке, либо после спекания. Суспензию можно получать путем смешивания порошка многокомпонентного оксида металлов с жидкостью, такой как вода или органический растворитель. По выбору, в суспензию можно добавлять диспергаторы для стабилизации дисперсии порошка. В суспензию можно добавлять порообразующие вещества, такие как микроцеллюлоза или графит, чтобы способствовать приданию пористости. Затем суспензию принудительно прокачивают по каналам слоистой сборки, заполняя эти каналы суспензией. Потом испаряют находящуюся в суспензии жидкость изнутри слоистой сборки путем нагрева всей слоистой сборки. Это позволяет покрытию из порошка многокомпонентного оксида металлов оставаться на внутренней поверхности плотного слоя, а также на стенках каналов канального опорного слоя. В альтернативном варианте, через каналы продувают воздух или другой газ после наполнения каналов суспензией, чтобы удалить избыток суспензии, оставляя покрытие из суспензии на внутренней стороне плотного слоя, а также на стенках каналов канального опорного слоя. Потом суспензию сушат путем нагрева слоистой сборки с тем, чтобы удалить жидкость.

Потом порошок многокомпонентного оксида металлов частично спекают для связывания порошка с внутренней поверхностью плотного слоя. Спекание покрытия осуществляют, сначала проводя нагревание для удаления любой жидкости или органических веществ, которые присутствуют в суспензии. Потом увеличивают температуру до уровня, достаточного для частичного спекания порошка и получения пористого покрытия из многокомпонентного оксида металлов, надлежащим образом сцепленного с внутренней поверхностью плотного слоя. Типичными условиями являются 900-1600°С в течение 0,5-12 ч. Пористое покрытие может иметь толщину от 1 до 100 мкм, а в предпочтительном варианте может иметь толщину менее 50 мкм. Пористое покрытие может иметь пористость 10-50%, а в предпочтительном варианте имеет пористость 25-50%.

Готовая слоистая сборка, показанная на фиг. 4, 5, 6А или 6В, 7А и 7В, образует один из основных повторяющихся элементов батареи из множества слоистых сборок. Другим повторяющимся элементом является керамическая распорная деталь, показанная на видах, приведенных на фиг. 8А и 8В. Керамическая распорная деталь изготовлена из выбранного керамического материала, имеет отверстия 801 и 803, разделенные ребром 805, и имеет ширину, сходную с шириной слоистой сборки, показанной на фиг. 6А

и 6В. Керамический материал должен быть плотным и непористым, так чтобы газ не мог течь сквозь стенки распорной детали, окружающие отверстия 801 и 803. Отверстие 801 имеет размеры, позволяющие охватывать отверстия 601 и 603, показанные на фиг. 6А, или отверстия 609 и 611, показанные на фиг. 6В. Отверстие 803 имеет размеры, позволяющие охватывать отверстия 605 и 607, показанные на фиг. 6А, или отверстия 613 и 615, показанные на фиг. 6В. Высота распорной детали (вертикальный размер на фиг. 8А) может находиться в диапазоне от 0,5 до 5 мм.

Множество слоистых сборок и распорных деталей можно собрать в керамическую мембранную батарею, имеющую расположенные в чередующемся порядке слоистые сборки и распорные детали, как показано на видах спереди и сбоку соответственно на фиг. 9А и 9В. Эту керамическую батарею можно изготовить путем сборки сырых керамических компонентов и обжига полученной сырой сборки, уложенной в стопу, или - в альтернативном варианте - путем обжига отдельных сырых керамических компонентов и соединения обожженных компонентов с помощью соединительного химического соединения, как описано ниже.

Виды, представленные на фиг. 9А и 9В, иллюстрируют расположение компонентов батареи и приведены не в масштабе. На фиг. 9А показано множество параллельных слоистых сборок 901 и распорных деталей 903, уложенных в стопу с совмещением и в чередующемся порядке вдоль оси 905. Слоистые сборки опираются в центре батареи на распорные детали и консольно выступают к краям батареи. По выбору, между слоистыми сборками на противоположных краях батареи можно располагать распорные детали 907, как показано на фигурах, чтобы обеспечить опору и уменьшить изгибающий момент на слоистых сборках вблизи центральных распорных деталей. Эти распорные детали могут проходить по всей ширине батареи, т.е. проходить перпендикулярно плоскости чертежа на фиг. 9А. На верхней слоистой сборке батареи находится крышка 909, закрывающая отверстия 601, 603, 605 и 607 (фиг. 6А) или отверстия 609, 611, 613 и 615 (фиг. 6В).

На фиг. 9В показан вид сбоку батареи, имеющей слоистые сборки 901, распорные детали 907 и крышку 909. Этот вид соответствует вертикальному виду сбоку слоистой сборки на фиг. 6А и 6В. Отверстия 911 (каждое из которых соответствует отверстию 801 распорной детали, показанной на фиг. 8А и 8В) и отверстия 601 и 603 (фиг. 6А) или отверстия 609 и 611 (фиг. 6В) образуют внутренний коллектор, простирающийся на всю длину батареи. Аналогичным образом, отверстия 913 (каждое из которых соответствует отверстию 803 распорной детали, показанной на фиг. 8А и 8В) и отверстия 605 и 607 (фиг. 6А) или отверстия 613 и 615 (фиг. 6В) образуют внутренний коллектор, простирающийся на всю длину батареи. Эти два внутренних коллектора находятся в проточном сообщении посредством слоистых сборок через внутренние щели и каналы в канальном опорном слое, как описано ранее. Готовая батарея, часть которой схематично показана на фиг. 9А и 9В, может содержать от 1 до 200 слоистых сборок и может иметь высоту от 2,5 мм до 2,6 м. Когда она собрана из сырых керамических компонентов, уложенных в стопу, вышеописанную стопу можно спекать путем обжига при температурах в диапазоне 1000-1600°С в течение времени от 0,5 до 12 ч.

В альтернативном варианте, вышеописанную стопу можно изготовить, сначала собирая множество отдельных сырых слоистых сборок описанных выше, изготавливая множество сырых распорных деталей, описанных выше, и спекая эти отдельные субкомпоненты, представляющие собой сырые керамические слоистые сборки и распорные детали, при температурах от 1000 до 1600°С в течение времени от 0,5 до 12 ч. Субкомпоненты, представляющие собой слоистые сборки, могут содержать первый многокомпонентный металлический оксид, имеющий первую кристаллическую структуру, выбранную из группы, состоящей из структуры перовскита и структуры флюорита, а субкомпонент, представляющий собой распорную деталь, может содержать второй многокомпонентный металлический оксид, имеющий вторую кристаллическую структуру, идентичную первой кристаллической структуре. Составы первого и второго многокомпонентных металлических оксидов могут быть одинаковыми. В примерной батарее уложенной в стопу, субкомпоненты, представляющие собой как слоистые сборки, так и распорные детали, могут иметь состав, определяемый формулой $(La_{0,85}Ca_{0,15})_{1,01}FeO_3$.

Спеченные субкомпоненты в виде слоистых сборок и распорных деталей можно затем собрать в батарею, описанную выше со ссылками на фиг. 9А и 9В, путем нанесения на каждую поверхность раздела между слоистой сборкой и распорной деталью соединительного материала, содержащего по меньшей мере один оксид металла. Этот по меньшей мере один оксид металла может содержать по меньшей мере один общий металл, содержащийся по меньшей мере в одном из первого многокомпонентного металлического оксида и второго многокомпонентного металлического оксида. Соединительный материал предпочтительно не содержит углерода, кремния, германия, олова, свинца, фосфора и теллура. Упомянутый по меньшей мере один оксид металла в соединительном материале предпочтительно имеет температуру плавления ниже температуры спекания первого многокомпонентного металлического оксида и ниже температуры спекания второго многокомпонентного металлического оксида. Батарею, сформированную таким образом, нагревают до температуры, которая выше температуры плавления упомянутого по меньшей мере одного оксида металла в соединительном материале, ниже температуры спекания первого многокомпонентного металлического оксида и ниже температуры спекания второго многокомпонентного металлического оксида. Это позволяет получить готовую батарею, описанную выше со ссылками

на фиг. 9А и 9В.

При осуществлении примерного способа изготовления описанных выше прокладок из соединительного материала получали шликер путем добавления 920,2 г порошка $(La_{0,9}Ca_{0,1})_{1,005}FeO_3$ и 9,2 г Fe_2O_3 в однолитровую емкость из полиэтилена высокой плотности, содержащую 1 кг измельчающей среды в виде частиц оксида циркония сферической формы, 242,1 г технически чистого толуола, 60,5 г денатурированного этилового спирта и 4,65 г поливинилбутираля. Этот шликер помещали в вибрационное устройство для изготовления красок на 30 мин. В шликер добавляли пластификатор (53,56 г бутилбензилфталата) и связующее (48,9 г поливинилбутираля) и снова помещали этот шликер в вибрационное устройство для изготовления красок еще на час. Шликер обрабатывали в валковой мельнице с вечера до утра, после чего путем измерения с помощью вискозиметра при 25°С была определена вязкость, составившая 1500 мПа·с. Затем шликер подвергали фильтрации, дегазации и разливали его на полиэстр с получением высушенной ленты толщиной приблизительно 250 мкм. От ленты отрезали прокладки подходящей формы и размеров и помещали между соединяемыми слоистыми сборками и распорными деталями, формируя таким образом стопу. К соединениям и стопе прикладывали давление 170 кПа, и медленно нагревали сборку до 1250°С, чтобы удалить органические вещества и осуществить спекание соединительного химического соединения с образованием герметизированной батареи.

Аналогичная технология описана в двух одновременно рассматриваемых заявках, поданных в один и тот же с данной заявкой день, причем одна из них под названием «Способ соединения материалов ионопроницаемых мембран при помощи частично или полностью переходной жидкой фазы» (Method of Joining ITM Materials Using a Partially of Fully-Transient Liquid Phase) имеет в реестре патентного поверенного ссылочный № 06272 USA, а другая под названием «Способ формирования соединительного шва» (Method of Forming a Joint) имеет в реестре патентного поверенного ссылочный № 06067 USA.

В альтернативном варианте осуществления на участки активных плотных слоев мембраны в готовой керамической батарее, показанной на фиг. 9А, 9В и 10, можно нанести тонкое покрытие из пористого многокомпонентного металлооксидного материала со смешанной проводимостью. Как описано выше для слоистых сборок, это покрытие наносят на те участки активных плотных слоев мембраны, которые обращены к внутренним проточным каналам для газа-окислителя и которые не контактируют с промежуточными и расположенными в чередующимся порядке опорными ребрами. В этом варианте осуществления покрытие можно наносить на внутренние области готовой керамической батареи, включая активные плотные слои мембраны. Это покрытие увеличивает площадь активной поверхности активных плотных слоев мембраны и способствует массопереносу на поверхности раздела между активными плотными слоями мембраны и окислителем или кислородсодержащим газом, текущим по проточным каналам для окислителя. Покрытие может содержать один или большее количество катализаторов восстановления кислорода на стороне окислителя. Один или большее количество катализаторов могут содержать металлы или соединения, содержащие металлы, выбранные из группы, состоящей из платины, палладия, рутения, золота, серебра, висмута, бария, ванадия, молибдена, церия, празеодима, кобальта, родия и марганца.

Покрытие может быть нанесено путем обеспечения протекания суспензии порошка многокомпонентного оксида металлов по каналам батареи после сборки этой батареи. Суспензию можно получать путем смешивания порошка многокомпонентного оксида металлов с жидкостью, такой как вода или органический растворитель. По выбору, в суспензию можно добавлять диспергаторы для стабилизации дисперсии порошка. В суспензию можно добавлять порообразующие вещества, такие как микроцеллюлоза или графит, чтобы способствовать приданию пористости. Затем нагнетают суспензию, обеспечивая ее протекание по каналам в батарее и заполняя эти каналы суспензией. Потом жидкость из суспензии удаляют путем дренажа, а оставшуюся суспензию сушат внутри батареи путем нагрева последней. Это позволяет покрытию из порошка многокомпонентного оксида металлов оставаться на всех внутренних поверхностях батареи, включая открытые плотные слои. В альтернативном варианте, через каналы продувают воздух или другой газ после наполнения каналов суспензией, чтобы удалить избыток суспензии, оставляя покрытие из суспензии на внутренней стороне плотного слоя, а также на стенках каналов канальных опорных слоев в батарее. Потом суспензию сушат путем нагрева батареи с тем, чтобы удалить жидкость.

Потом порошок многокомпонентного оксида металлов частично спекают для связывания порошка с внутренней поверхностью плотного слоя. Спекание покрытия осуществляют, сначала проводя нагревание для удаления любой жидкости или органических веществ, которые присутствуют в суспензии. Потом увеличивают температуру до уровня, достаточного для частичного спекания порошка и получения пористого покрытия из многокомпонентного оксида металлов, надлежащим образом сцепленного с внутренними поверхностями батареи, включая открытые части поверхности плотных активных слоев. Типичными условиями являются 900-1600°С в течение 0,5-12 ч.

Множество готовых керамических батарей могут работать при температурах в диапазоне от 650 до 1100°С для преобразования подаваемого углеводородсодержащего реакционного газа и подаваемого кислородсодержащего окисляющего газа в продукт окисления углеводородов и не прореагировавший реакционный газ. Подаваемый углеводородсодержащий реакционный газ может содержать одно или большее количество углеводородных соединений, содержащих от одного до шести атомов углерода. Подаваемый

кислородсодержащий окисляющий газ может содержать воздух, обедненный кислородом воздух или продукты сгорания, содержащие кислород, азот, диоксид углерода и воду. Продукт окисления углеводородов может содержать окисленные углеводороды, частично окисленные углеводороды, водород и/или воду. В одном конкретном варианте применения подаваемый углеводородсодержащий газ представляет собой природный газ; подаваемый окисляющий газ представляет собой продукт сгорания, содержащий кислород, азот, диоксид углерода и воду; и продукт окисления углеводородов представляет собой синтез-газ, содержащий водород, монооксид углерода, диоксид углерода и воду.

Потоки газа в работающей батарее показаны на фиг. 10. Реакционный газ, содержащий подаваемые углеводородные компоненты, поступает в батарею и протекает поверх внешних пористых опорных слоев каждой слоистой сборки. Реакционный газ и продукты реакции выходят с противоположной стороны батареи, как показано на чертеже. Окисляющий газ поступает в батарею снизу и протекает вверх по первому внутреннему коллектору, сквозь канальный опорный слой в каждой слоистой сборке и вниз по второму внутреннему коллектору. Обедненный кислородом окисляющий газ выходит из батареи, как показано на чертеже. Таким образом, окисляющий и реакционный газы одновременно протекают сквозь батарею.

Хотя вышеописанные компоненты планарной керамической мембраны и батарея имеют прямоугольную конфигурацию, а каждая слоистая сборка имеет четыре активные области мембраны, можно предусмотреть другие конструкции и конфигурации, в которых использовались бы вышеописанные принципы и которые включены в варианты осуществления настоящего изобретения. Слоистые сборки могут иметь квадратную, круглую или любую другую желаемую форму и могут иметь более четырех или менее четырех активных областей мембраны. Можно предусмотреть другие конфигурации каналов в канальном опорном слое, которые включены в варианты осуществления настоящего изобретения. В рамках объема притязаний изобретения возможны другие конфигурации внутренних коллекторов, которые будут зависеть от формы слоистых сборок и количества активных областей в каждой слоистой сборке. Например, также можно изменять вышеописанные количество и ориентацию щелей и каналов в канальном опорном слое, чтобы изменить конструктивные характеристики слоя и характеристики течения сквозь него, и эти изменения также следует считать находящимися в рамках вариантов осуществления настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сборка для подвода реагента или кислородсодержащего газа к мембране, содержащая:

(a) планарный керамический щелевой опорный слой, имеющий первую поверхность, вторую поверхность и внешнюю периферию и включающий в себя:

(1) область, ограниченную параллелограммом с прямыми углами, в пределах которой заключено первое множество параллельных щелей, проходящих сквозь опорный слой и ориентированных параллельно первой стороне и противоположной второй стороне параллелограмма,

(2) второе множество параллельных щелей, которые проходят сквозь опорный слой от первой стороны до второй стороны, перпендикулярны первому множеству параллельных щелей и расположены между периферией и первой стороной параллелограмма, и

(3) третье множество параллельных щелей, которые проходят сквозь опору от первой стороны до второй стороны, перпендикулярны первому множеству параллельных щелей и расположены между периферией и второй стороной параллелограмма;

(b) первый планарный керамический слой с проточными каналами, находящийся в контакте с первой поверхностью планарного керамического щелевого опорного слоя, причем первый планарный керамический слой с проточными каналами включает в себя множество параллельных проточных каналов, которые проходят сквозь него, примыкают и перпендикулярны первому множеству параллельных щелей в опорном слое и находятся в проточном сообщении текучей средой с ними;

(c) второй планарный керамический слой с проточными каналами, находящийся в контакте со второй поверхностью планарного керамического щелевого опорного слоя, причем второй планарный слой с проточными каналами включает в себя множество параллельных проточных каналов, которые проходят сквозь него, примыкают и перпендикулярны первому множеству параллельных щелей в опорном слое и находятся в проточном сообщении текучей средой с ними;

(d) первый и второй ряды параллельных щелей, которые проходят сквозь сборку, образованную первым планарным керамическим слоем с проточными каналами, опорным слоем и вторым планарным керамическим слоем с проточными каналами, при этом:

(1) первый и второй ряды параллельных щелей перпендикулярны множеству параллельных проточных каналов в первом и втором планарных керамических слоях с проточными каналами,

(2) первый ряд параллельных щелей расположен между периферией и первой стороной параллелограмма, и щели в первом ряду параллельных щелей проходят через и пересекаются со вторым множеством параллельных щелей, проходящих сквозь опорный слой, и

(3) второй ряд параллельных щелей расположен между периферией и второй стороной параллело-

грамма, и щели во втором ряду параллельных щелей проходят через и пересекаются с третьим множеством параллельных щелей, проходящих сквозь опорный слой;

при этом щели в первом и втором рядах параллельных щелей находятся в проточном сообщении текучей средой со всеми щелями в первом планарном керамическом слое с проточными каналами, опорном слое и втором планарном керамическом слое с проточными каналами.

2. Сборка по п.1, в которой ширина каждой щели в первом множестве параллельных щелей в планарном керамическом щелевом опорном слое находится между примерно 0,2 и примерно 2 мм, а расстояние между соседними параллельными щелями в первом множестве параллельных щелей находится между примерно 0,2 и примерно 4 мм.

3. Способ изготовления сборки по п.1, включающий в себя этапы, на которых:

(a) приготавливают сырой керамический планарный щелевой опорный слой, имеющий первую поверхность, вторую поверхность и внешнюю периферию и включающий в себя:

(1) области на первой и второй поверхностях, причем каждая область ограничена параллелограммом с прямыми углами в пределах внешней периферии, при этом каждый параллелограмм имеет первую сторону и противоположную вторую сторону,

(2) первое множество параллельных щелей, которые проходят сквозь опорный слой от первой стороны до второй стороны, перпендикулярны первой стороне каждого параллелограмма и расположены между периферией и первой стороной каждого параллелограмма,

(3) второе множество параллельных щелей, которые проходят сквозь опору от первой стороны до второй стороны, перпендикулярны второй стороне каждого параллелограмма и расположены между периферией и второй стороной каждого параллелограмма;

(b) приготавливают первый и второй сырые керамические планарные слои с проточными каналами, причем каждый из этих слоев включает в себя множество параллельных проточных каналов, которые проходят сквозь него;

(c) размещают первый сырой керамический планарный слой в контакте с первой поверхностью сырого керамического планарного щелевого опорного слоя таким образом, что множество параллельных проточных каналов ориентированы параллельно первому и второму множеству параллельных щелей в опорном слое и расположены в пределах области на первой поверхности, ограниченной параллелограммом с прямыми углами;

(d) размещают второй сырой керамический планарный слой в контакте со второй поверхностью сырого керамического планарного щелевого опорного слоя таким образом, что множество параллельных проточных каналов ориентированы параллельно первому и второму множеству параллельных щелей в опорном слое и расположены в пределах области на второй поверхности, ограниченной параллелограммом с прямыми углами;

(e) вырезают первый и второй ряды параллельных щелей, проходящих сквозь сборку, образованную первым сырым керамическим планарным слоем с проточными каналами, сырым керамическим планарным щелевым опорным слоем и вторым сырым керамическим планарным слоем с проточными каналами, при этом:

(1) первый и второй ряды параллельных щелей перпендикулярны множеству параллельных проточных каналов в первом и втором сырых керамических планарных слоях с проточными каналами,

(2) первый ряд параллельных щелей расположен между периферией и первой стороной параллелограмма, и щели в первом ряду параллельных щелей проходят через и пересекаются с первым множеством параллельных щелей, проходящих сквозь опорный слой,

(3) второй ряд параллельных щелей расположен между периферией и второй стороной параллелограмма, и щели во втором ряду параллельных щелей проходят через и пересекаются со вторым множеством параллельных щелей, проходящих сквозь опорный слой;

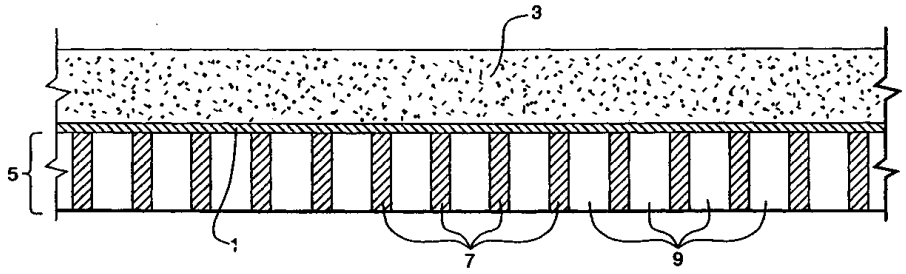
(f) вырезают третий ряд параллельных щелей, проходящих сквозь сборку, образованную первым сырым керамическим планарным слоем с проточными каналами, сырым керамическим планарным щелевым опорным слоем и вторым сырым керамическим планарным слоем с проточными каналами, причем щели в третьем ряду параллельных щелей параллельны щелям в первом и втором рядах параллельных щелей и пролегают между первым и вторым рядами параллельных щелей;

при этом щели в первом и втором рядах параллельных щелей находятся в проточном сообщении текучей средой со всеми щелями в первом сыром керамическом планарном слое с проточными каналами, сыром керамическом планарном щелевом опорном слое и во втором сыром керамическом планарном слое с проточными каналами.

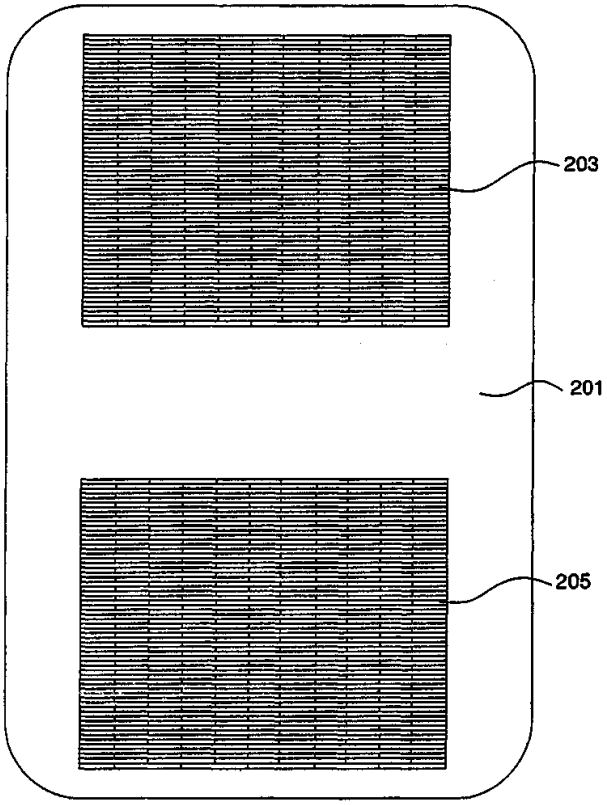
4. Способ по п.3, в котором керамический многокомпонентный металлооксидный материал включает в себя один или более компонентов с общим составом

$$(La_xCa_{1-x})_yFeO_{3-\delta},$$

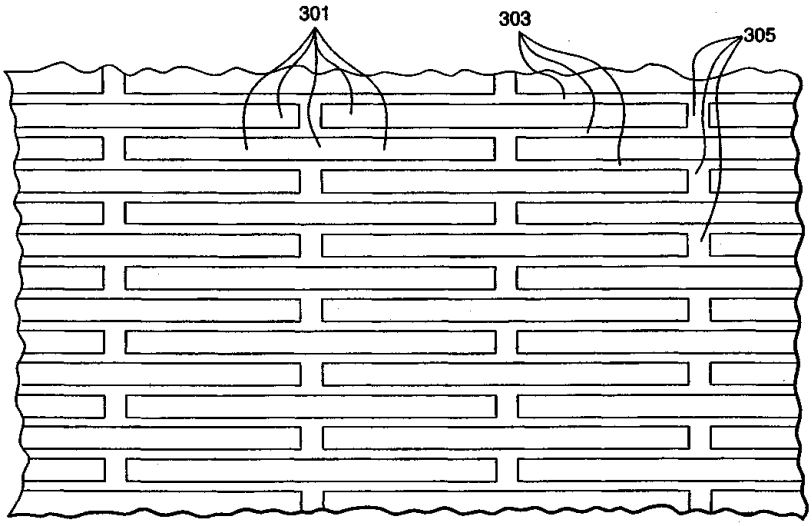
где $1,0>x>0,5$, $1,1\geq y>1,0$, а δ представляет собой число, которое придает составу вещества электронейтральность.



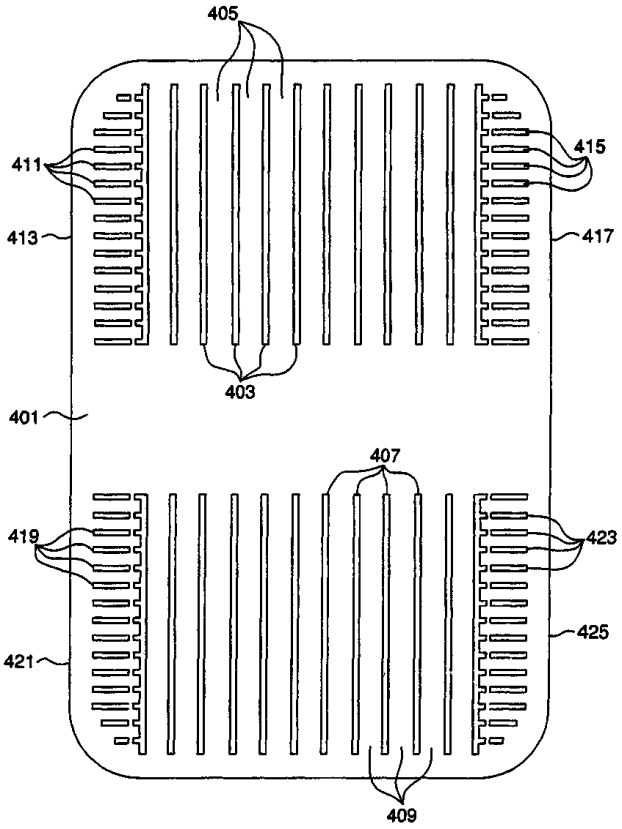
Фиг. 1



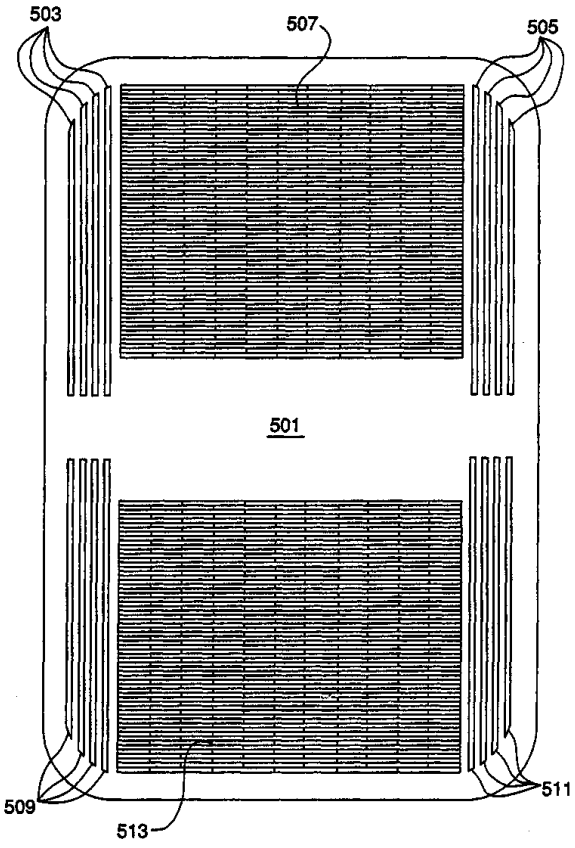
Фиг. 2



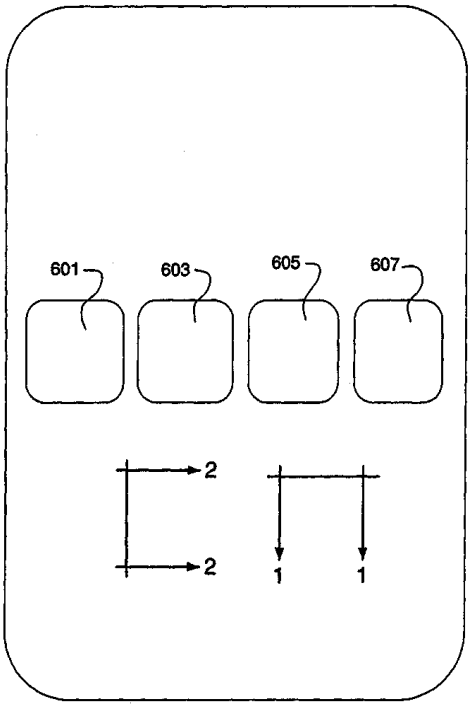
Фиг. 3


405
411
415
413
417
403
401
407
419
423
425
421
409

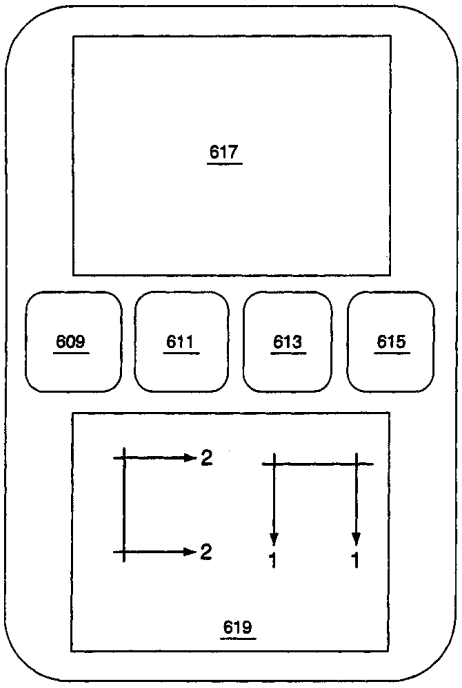
Фиг. 4


503
507
505
501
509
513
511

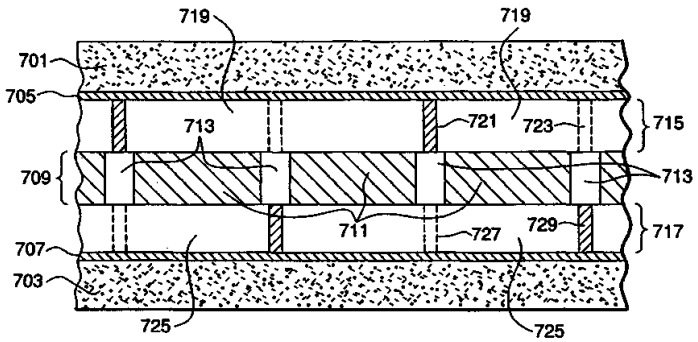
Фиг. 5



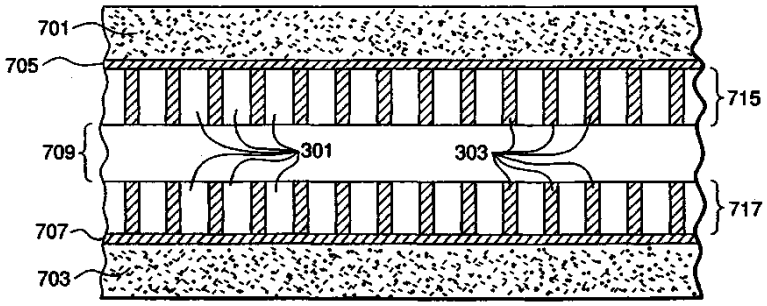
Фиг. 6A



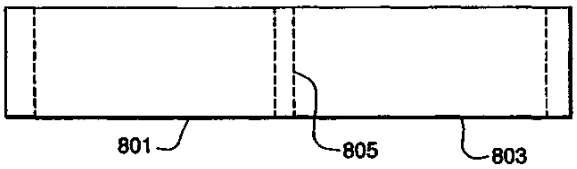
Фиг. 6B



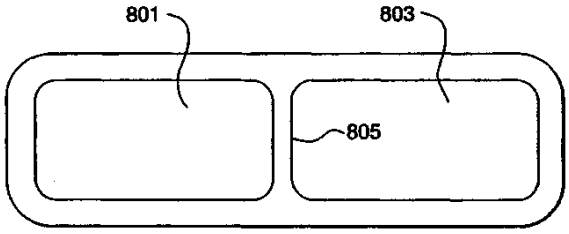
Фиг. 7A



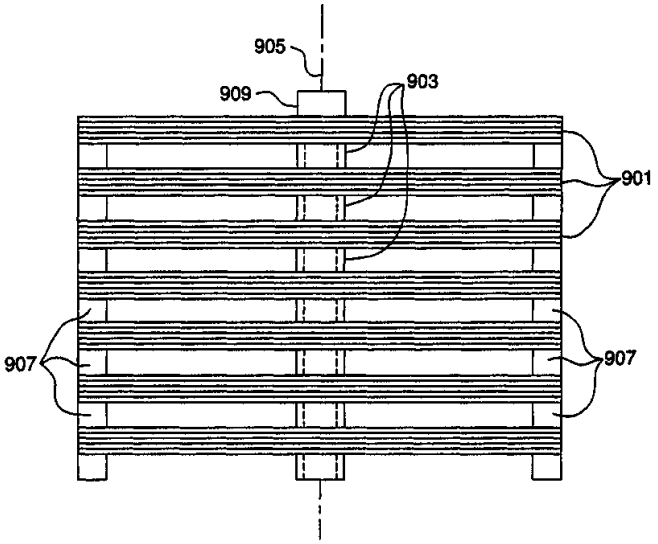
Фиг. 7B



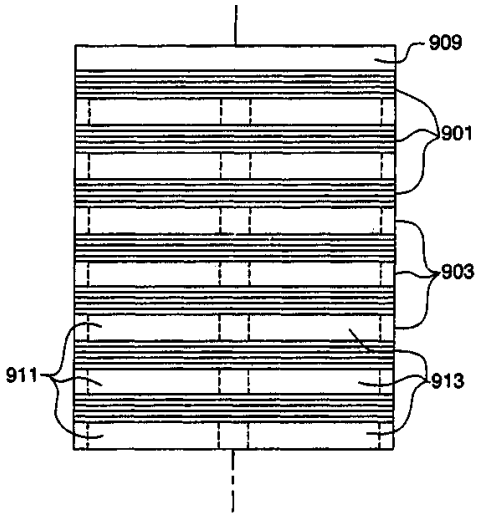
Фиг. 8A



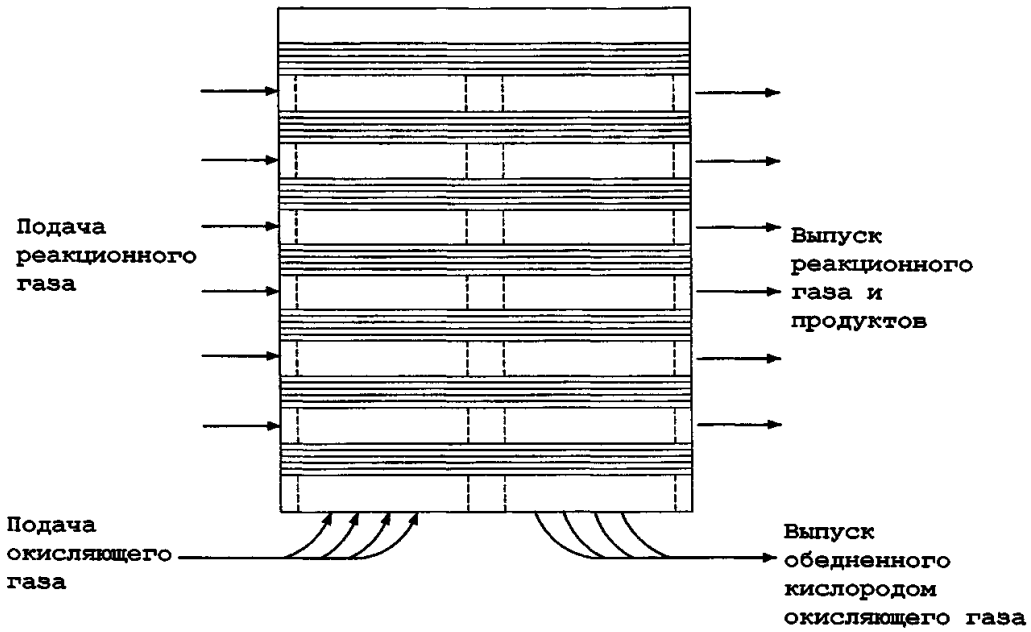
Фиг. 8B



Фиг. 9A


909
901
903
911
913

Фиг. 9B


Подача реакционного газа
Выпуск реакционного газа и продуктов
Подача окисляющего газа
Выпуск обедненного кислородом окисляющего газа

Фиг. 10